УДК 542.385

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКОВ И СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ $Ta_2O_5 - La_2O_3$, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

В.В. Козик, О.В. Лисеенко, Л.Ф. Иконникова, Л.П. Борило

Томский государственный университет
E-mail: borilo@mail.ru

Получены тонкие пленки и порошки системы $Ta_2O_5 - La_2O_3$ по золь-гель технологии. Исследованы физико-химические свойства синтезированных пленок: адгезия, электрическое сопротивление, толщина, показатель преломления и кислотно-основные свойства поверхности порошков. Построены диаграммы состояния «состав – показатель преломления, кислотность поверхности».

Исследование и регулирование физико-химических свойств поверхности твердых веществ полученных золь-гель методом, а также изучение глубины и направления процессов, протекающих с участием формирующейся твердой фазы, является важной задачей прикладной химии. Прочность закрепления пленок на поверхности, оптические и электрофизические свойства пленок определяют возможность их практического использования. Кислотно-основные свойства являются универсальным физико-химическим критерием поверхности твердого тела, который зависит от химической природы вещества, способа его получения, химического состава системы и количества примесей на поверхности, поэтому для тонких пленок изучение этих характеристик также является актуальной задачей. В связи с этим в работе изучались данные свойства тонких пленок и дисперсных порошков системы $Ta_2O_5 - La_2O_3$, полученных золь-гель методом.

Экспериментальная часть

Образцы системы $Ta_2O_5 - La_2O_3$ при содержании La_2O_3 от 0 до 100 мол. % получали по золь-гель технологии из пленкообразующих растворов [1]. Пленкообразующие растворы готовили путем растворения $TaCl_5$ и $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ в осушенном этиловом спирте. Пленки получали на центрифуге MPW-340 со скоростью вращения 2500 об/мин. В качестве подложек использовали монокристаллический кремний марки КЭФ-10. Термическую обработку пленок после предварительной сушки при 333 K проводили в муфельной печи при температуре 873 K. Состав пленок и порошков определяли на дифрактометре ДРОН-3М, CuK_α-излучение (λ=1,5418 нм); Ni-фильтр. Адгезию пленок к подложке измеряли на микротвердометре ПМТ-3. Показатель преломления и толщину оксидных пленок исследовали на лазерном эллипсометре ЛЭФ-3М. Электрофизические свойства пленок (поверхностное сопротивление) изучали на тераомметре Е6-13А в атмосфере воздуха и температурном интервале 293...673 K (прижимные Pt-контакты). Для изучения морфологии поверхности полученных пленок в работе был использован растровый электронный микроскоп SEM-515 (ускоряющее напряжение 30 кэВ). Параллельно готовили образцы дисперсных порошков исследуемой системы $Ta_2O_5 - La_2O_3$, для которых были изучены кислотно-основные свойства поверхности, по значению pH водных суспензий ($pH_{исходной\ воды}$=7,0) через 2 ч контакта в системе «твердое тело – вода» ($pH_{сусп.2\ ч.}$) [2]. Установление $pH_{сусп}$ фиксировали на иономере универсальном «ЭВ-74» со стеклянными электродами.

Результаты и обсуждение

Поверхностное сопротивление полученных пленок имеет величину $10^{11}...10^{13}$ Ом·см. Пленки имеют приблизительно одинаковую толщину по всей поверхности подложки 50...40 нм. Высокие значения величины адгезии 8,5....7,8 МПа свидетельствуют о хорошем сцеплении пленок системы $Ta_2O_5 - La_2O_3$ с подложкой. Это в свою очередь подтверждает возникновение химической связи между оксидными пленками и кремниевыми подложками, имеющими тонкий поверхностный слой диоксида кремния. Микроскопические исследования пленок системы $Ta_2O_5 - La_2O_3$ показывают, что

пленки в основном беспористые, сплошные и равномерные.

Для исследуемой системы построена диаграмма состав – свойство, рис. 1, где в качестве свойства взят структурно-чувствительный параметр – показатель преломления. Как видно из диаграммы (рис. 1, *б*), показатель преломления в зависимости от состава пленок изменяется не равномерно и имеет экстремальные точки 2,05; 2,03; 1,98 при соотношениях Ta_2O_5:La_2O_3 5:1; 3:1; 1:1 соответственно. Результаты рентгенофазового анализа исследуемых тонких пленок показали, что при таких соотношениях образуются химические соединения состава $LaTa_5O_{14}$, $LaTa_3O_9$, $LaTaO_4$.

Кислотно-основной параметр, также как и показатель преломления пленок использовали для построения диаграммы состав – свойство. На диаграмме, рис. 1, приведены значения $pH_{сусп.2 ч.}$ для образцов с разным соотношением Ta_2O_5:La_2O_3 после наступления равновесия в течении 2 ч. На диаграмме кислотности видно (рис. 1, *а*), что добавка в оксид тантала (V) оксида лантана (III), обладающего более выраженными основными свойствами, приводит к понижению кислотности поверхности образцов.

Таблица. *Изменение pH водной суспензии образцов для системы Ta_2O_5 – La_2O_3 в зависимости от содержания La_2O_3*

Содержание La_2O_3, мол. %	$pH_{сусп.2ч.}$	Время стабилизации значений $pH_{сусп.}$, мин.
0	6,7	30
8	6,9	28
17	7,1	25
20	6,9	25
25	7,8	23
28	7,8	23
50	8,5	20
63	8,3	16
75	9,0	14
82	8,5	10
100	9,1	5

Исследование кислотности поверхности порошков показывает, что экспериментальные данные значений $pH_{сусп.2ч.}$ изменяются от 6,7 до 9,1 (табл.). Так, образцы, состоящие на 100 % из Ta_2O_5, имеют кислотный характер, на кинетической кривой кислотности суспензии в течение первых 30 мин. контакта (рис. 2) наблюдается постепенное уменьшение $pH_{сусп.}$ от 7,1 до 6,7, которое остается постоянным в течение 2 ч. При введении в систему 8 мол. % оксида лантана (III) кислотность образца также снижается на 0,2 единицы ($pH_{сусп.2 ч.}$ изменяется от 6,7 до 6,9). Дальнейшее увеличение содержания оксида лантана (III) приводит к повышению значения $pH_{сусп.2 ч}$, до 9,1 для 100 % La_2O_3. При этом время установления стабильного значения $pH_{сусп.}$ сокращается до 5 мин. для 100 % La_2O_3 (рис. 2). Таким образом, поверхность образцов обладает кислыми свойствами при содержании La_2O_3 до 16,7 мол. % и основными свойствами – при содержании La_2O_3 в системе свыше 16,7 мол. %.

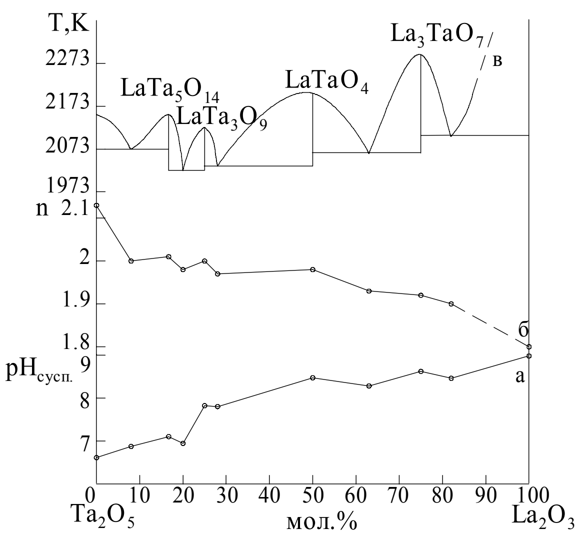


Рис. 1. *Диаграмма состав – свойство для системы Ta_2O_5 – La_2O_3: а) кислотность pH; б) показатель преломления n при длине волны измерения 632,8 нм; в) плавкость T, K*

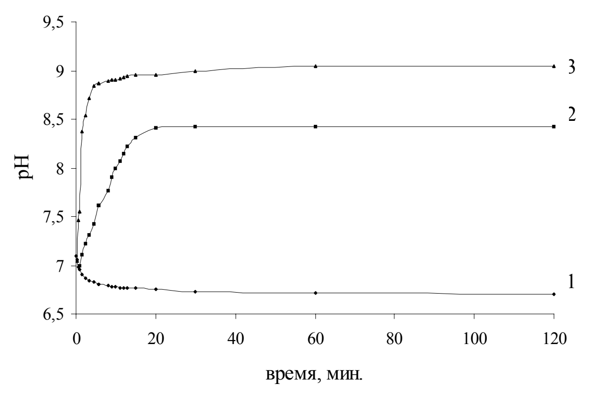


Рис. 2. *Кинетические кривые изменения кислотности для образцов с разным содержанием La_2O_3, мол. %: 1) 0; 2) 50; 3) 100*

Также можно отметить, что на диаграмме кислотности наблюдается несколько экстремальных точек при содержании в образцах свыше 16,7 мол. % оксида лантана (III), которые совпадают с экстремальными точками на диаграмме плавкости и светопреломления (рис. 1). Экстремальные точки на диаграммах «состав – свойство» характеризуют особое состояние системы (эвтектики и химические соединения). Образование в системе Ta_2O_5 – La_2O_3 химических соединений подтверждают помимо рентгенофазового анализа, данные термического анализа. Резкое увеличение значения $pH_{сусп.2ч.}$ связано с образованием химических соединений. При содержании 25, 50, 75 мол. % La_2O_3 в образцах кислотность порошков резко понижается в среднем на 0,7 ед. pH ($LaTa_5O_{14}$ pH=7,1; $LaTa_3O_9$ pH=7,8; $LaTaO_4$ pH=8,5; La_3TaO_7 pH=9,0). В эвтектических точках значения $pH_{сусп.2ч.}$ меньше, чем в точках образования химических соединений, поскольку образуется механическая смесь двух оксидов. Более кислую поверхность механических смесей, чем образцов химических соединений, можно объяснить взаимным влиянием элементов (тантала

и лантана). Поскольку кислотные свойства тантала выше (V гр. Периодической системы), чем кислотные свойства лантана (III гр. Периодической системы), то кислотность механической смеси оксидов в системе Ta_2O_5 – La_2O_3 закономерно понижается.

Изменение $pH_{сусп.2ч.}$ образцов, состав которых находится между точками образования химических соединений и эвтектик диаграммы кислотности, протекает линейно. Линейным участкам изменения pH соответствуют области ликвидуса диаграммы плавкости системы (рис. 1, *в*), что свидетельствует о простом суммировании кислотно-основных свойств системы за счет увеличения концентрации одной из фаз двухкомпонентной системы. Судя по совпадению точек изгиба кривой изменения кислотности исследуемых структур от состава с экстремальными точками на диаграмме состояния (плавкости), можно сделать вывод о существенном влиянии фазы La_2O_3 на кислотность поверхности синтезируемых материалов.

Проведенные исследования показали, что в исследуемой системе при получении образцов из спиртовых растворов пентахлорида тантала, хлорида лантана и отжиге при 873 K образуются химические соединения, что подтверждается не только классическими методами анализа структуры вещества (рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ), а также совпадением мольных соотношений индивидуальных оксидов с таковыми на известной диаграмме плавкости [3]. Данные по кислотности поверхности и показатель преломления тонких пленок могут использоваться для доказательства образования химических соединений [4], что для данной системы является новым. Поскольку оценка кислотности поверхности методом pH-метрии ($pH_{сусп.2ч.}$) является простой, удобной и экспрессной, то параметр $pH_{сусп.2\,ч}$ можно использовать для построения диаграммы состав – свойство, а также для характеристики фазового состояния системы.

Заключение

Из пленкообразующих спиртовых растворов хлоридов получены тонкие пленки (40...50 нм) системы Ta_2O_5 – La_2O_3 на кремниевых подложках при содержании La_2O_3 до 82 мол. %. Значения показателя преломления пленок для длины волны измерения 632,8 нм изменяются в интервале от 1,93 до 2,14. Исследование кислотности поверхности синтезированных порошков показало, что в зависимости от содержания оксида лантана в образцах системы Ta_2O_5 – La_2O_3 возможно получение сложных оксидов с $pH_{сусп.2ч.}$ поверхности от 6,7 до 9,1. Это в свою очередь дает возможность синтезировать в данной системе вещества с разным типом поверхностно-активных центров. Установлено, что кислотность поверхности порошков, полученных из пленкообразующих растворов, также изменяется скачкообразно в зависимости от фазового состояния системы. В связи с этим данный параметр может быть использован, как и показатель преломления, для построения диаграммы «состав – свойство».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семченко Г.Д. Золь-гель процесс в керамической технологии. – Киев: Наукова думка, 1997. – 143 с.
2. Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Нечипоренко А.П. Применение индикаторного метода для исследования поверхности кислотности сульфида цинка марки «для оптической керамики» // Журнал прикладной химии. – 1990. – Т. 63. – № 8.– С. 1708–1714.
3. Соединения РЗЭ. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты / Под ред. П.А. Арсеньевой. – М.: Наука, 1985. – 261 с.
4. Иконникова Л.Ф. Взаимосвязь поверхностных и структурных свойств ZnS с оптическими характеристиками. – Томск: Изд-во ТГУ, 2002. – 138 с.